

ミスフィット型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系化合物の作製と熱電変換特性の向上

藤代・内藤研究室 原貴充

Introduction

熱電変換技術は熱エネルギーと電気エネルギーを相互変換できる技術である。熱電変換材料の変換効率は無次元性能指数 $ZT = (S^2/\rho\kappa)T$; S : ゼーベック係数、 ρ : 電気抵抗率、 κ : 热伝導率 T : 絶対温度)によって評価され、 $ZT \geq 1$ が実用化の目安となる。従来の材料は重金属系が多く人体に有害、高コスト、高温・大気圧下で不安定などの欠点がある。そこで注目されるのが人体に無害、低コスト、高温大気圧下で安定な酸化物系材料である。Terasaki らは 1997 年に層状 Co 酸化物 Na_xCoO_2 が高い熱電性能($ZT = 1.2$)を示すことを報告し^[1]、その後酸化物熱電材料の研究が盛んに行われた。また、Funahashi らにより層状 Co 酸化物 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2](\text{Ca349})$ の単結晶が高い $ZT (= 1.2\text{--}2.7)$ を示すことが報告された^[2]。Ca349 は電気伝導層の CoO_2 層と絶縁層の Ca_2CoO_3 層が交互に積層する構造を持ち、お互いの格子定数が整合しないミスフィット構造となっている。ミスフィットによりフォノン散乱が起りやすくなる。これらの構造により低い ρ, κ を実現している。しかし単結晶は、コストが高く大量生産も困難であり、多結晶での変換効率向上のための研究が不可欠である。本研究では Ca349 多結晶体の不純物置換による熱電特性の向上を目的とする。

Experimental

$(\text{Ca}_{0.9}\text{Ln}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) は放電プラズマ焼結法(SPS 法)により作製した。原料粉は CaCO_3 、 Co_3O_4 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 を用いた。原料粉を化学量論比で秤量し、混合した。混合粉を空气中 1173 K で 12 h 仮焼きし、再び粉碎、混合し同条件で仮焼きを行った。仮焼き粉を真空中 1173 K、50 MPa を 5 min 保持し焼結した。その後、酸素中 1173 K で 24 h アニールを行った。結晶構造は粉末 X 線回折法(XRD)、微細構造は走査型電子顕微鏡(SEM)で各々評価した。 ρ は直流四端子法、 S は定常熱流法、 κ はレーザーフラッシュ法でそれぞれ測定した。

Results and discussion

図 1 に XRD パターンを示す。Non-doped 試料では単相が得られたが、 $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ 置換試料では $\text{PrCoO}_3, \text{NdCoO}_3$ が生成したため原料粉である Co_3O_4 が残留した。充填率は全試料で 90% 以上のものが得られた。

図 2 に ρ の温度依存性を示す。全試料で ρ は温度の上昇と共に減少し、半導体的振る舞いを示した。 $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ 置換試料

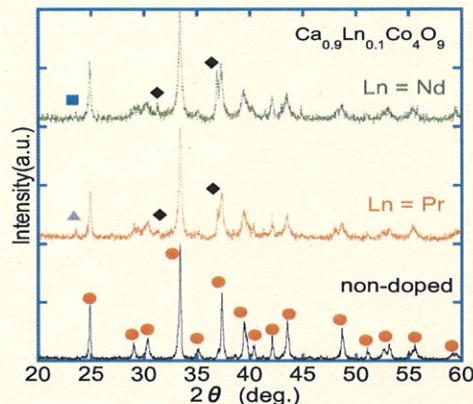


図 1. $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ln}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) の XRD
パターン; \bullet Ca349 , \blacklozenge Co_3O_4 , \blacksquare NdCoO_3 ,

\blacktriangle PrCoO_3

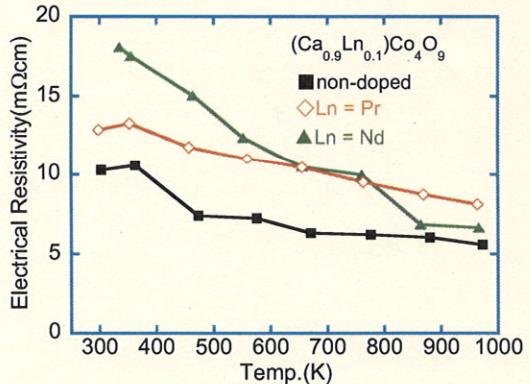


図 2. $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ln}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) の
電気抵抗率 ρ の温度依存性

では non-doped 試料に比べ ρ が上昇した。2 値の Ca^{2+} を 3 値の Pr^{3+} , Nd^{3+} で置換すると電子がドープされ、キャリアであるホールが減少し ρ が上昇する。また、不純物の残留も ρ の上昇に影響していると考える。 ρ は non-doped 試料の 973 K で最小値 $5.62 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ を示した。

次に、図 3 に S の温度依存性を示す。 S は全試料で正の値を示したので p 型半導体であることがわかる。 $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ 置換試料は non-doped 試料に比べ S は上昇した。 S は Heikes の式により次のように表される。

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left[\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x} \right]$$

k_B, e, g_i, x はそれぞれボルツマン定数、素電荷、 Co^{4+} の電子配置の場合の数、Co サイトにおける Co^{4+} の割合である。 Pr^{3+} , Nd^{3+} の Ca^{2+} サイトへの置換により電子がドープされ Co^{4+} が減少 (x が減少) するため、 S は増加する。 S は $\text{Ln} = \text{Nd}$ 置換試料の 967 K で最大値 $177 \mu\text{V/K}$ を示した。

図 4 に κ の温度依存性を示す。 $\text{Ln} = \text{Nd}$ 置換試料は non-doped 試料に比べて κ は減少した。 Ca より重い Nd を置換することでフォノン輸送が抑制され熱伝導率が低減したと考える。また不純物相も熱伝導率の低減に影響していると考える。

図 5 に ZT の温度依存性を示す。 ZT は温度の上昇と共に増加した。 $\text{Ln} = \text{Nd}$ 置換試料は non-doped 試料と比べ ZT は上昇し、773 K で最大値 0.17 を示した。Nd をドープしたことでも ρ は増加したが、 S が上昇し κ は減少したので ZT が上昇する結果となった。

Conclusion

$(\text{Ca}_{0.9}\text{Ln}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9 (\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd})$ を SPS 法で作製した。 ρ は温度と共に減少し半導体的ふるまいを示した。 S は正の値を示し p 型半導体であることがわかった。また、 Ca^{2+} の一部を 3 値元素で置換することでホールが減少し ρ, S はそれぞれ増加した。 κ も低減され ZT の向上がみられ、 $\text{Ln} = \text{Nd}$ 試料で最大値 0.17 を示した。

Reference

- [1] I.Terasaki et al, Phys.Rev.B56,R12685(1997)
- [2] R.Funahashi et al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000)

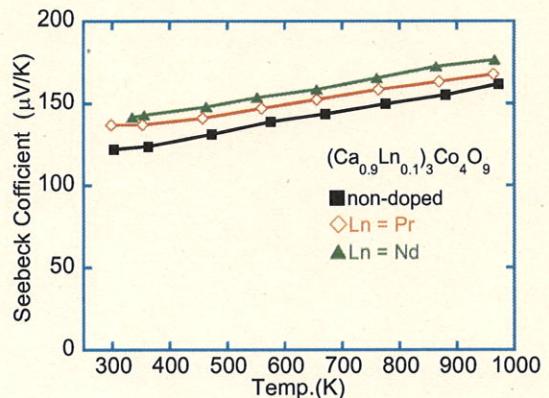


図 3. $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ln}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9 (\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd})$ のゼーベック係数 S の温度依存性

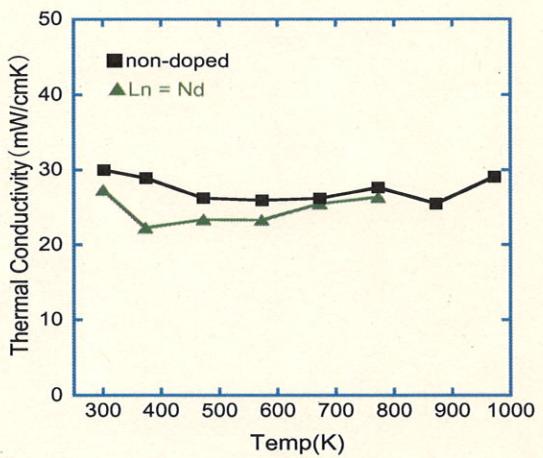


図 4. $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ln}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9 (\text{Ln} = \text{Nd})$ の熱伝導率 κ の温度依存性

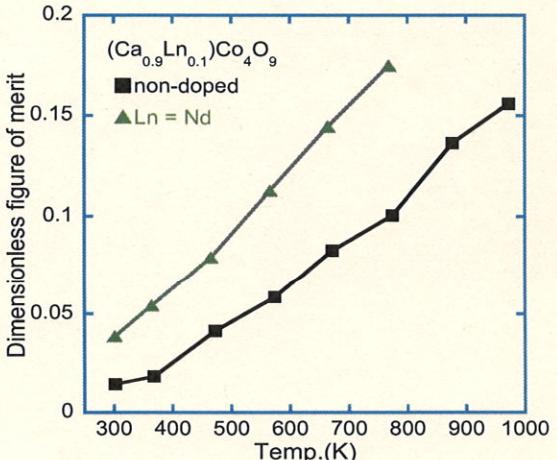


図 5. $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ln}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9 (\text{Ln} = \text{Nd})$ の ZT の温度依存性